

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **03151985 A**

(43) Date of publication of application: **28.06.91**

(51) Int. Cl

A63B 37/00
C08L 9/00

(21) Application number: **01289615**

(71) Applicant: **SUMITOMO RUBBER IND LTD**

(22) Date of filing: **07.11.89**

(72) Inventor: **HAMADA AKIHIKO**
HIRAOKA HIDEKI

(54) SOLID GOLF BALL

(57) Abstract:

PURPOSE: To improve the repulsion performance and fatigue-resistance of a solid golf ball by using a solid polybutadiene rubber obtained by mixing an ordinary polybutadiene rubber with ultra-high molecular weight polybutadiene rubber.

CONSTITUTION: The material of a solid golf ball has at least partially elastic portion formed of a rubber composition containing basic material rubber, a co-crosslinking agent and an organic peroxide. The basic material rubber contains 5 to 50 percent by weight of

ultra-high molecular weight polybutadiene rubber having more than 80% of cis-1,4 bond and the number average molecular weight of more than 40×10^4 and solid polybutadiene rubber obtained from solution mixture with 95 to 50 percent by weight of polybutadiene rubber having more than 80% of cis-1,4 bond and the number average of less than 40×10^4 . As a co-crosslinking agent, an unsaturated carboxylic acid and/or a metal salt thereof is usually used. Besides, as an organic peroxide, such substances as dicumyl peroxide, 1,1-bis(t-butylperoxy)3,3,5-trimethylcyclohexane) are used.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

THIS PAGE BLANK (USPTO)

⑫ 公開特許公報 (A)

平3-151985

⑬ Int. Cl. 5

A 63 B 37/00
C 08 L 9/00

識別記号

LBD

庁内整理番号

L
7517-2C
6917-4J

⑭ 公開 平成3年(1991)6月28日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 ソリッドゴルフボール

⑯ 特 願 平1-289615

⑯ 出 願 平1(1989)11月7日

⑰ 発明者 浜田 明彦 兵庫県加古川市平岡町山之上684-33 城の宮17A402
 ⑰ 発明者 平岡 秀規 兵庫県神戸市北区東大池3丁目19-16
 ⑰ 出願人 住友ゴム工業株式会社 兵庫県神戸市中央区筒井町1丁目1番1号
 ⑰ 代理人 弁理士 青山 葵 外2名

明細書

1. 発明の名称

ソリッドゴルフボール

2. 特許請求の範囲

1. 基材ゴム、共架樹脂および有機過酸化物を含有するゴム組成物から形成された弾性部分を少なくとも一部に有するソリッドゴルフボールにおいて、該基材ゴムがシス1,4結合を少なくとも80%以上有し、該平均分子量が 40×10^4 を越える超高分子量ポリブタジエンゴムを5~50重量%およびシス1,4結合を少なくとも80%以上有し、該平均分子量 40×10^4 未満のポリブタジエンゴム約95~50重量%との溶液混合物から得られた固形ポリブタジエンを含むことを特徴とするソリッドゴルフボール。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は新規なソリッドゴルフボールに関する。
(従来の技術)

ソリッドゴルフボールとは、糸ゴム弾性体を中心

心に巻きつけた、いわゆる、糸巻きゴルフボールでないものを総称し、完全一体成型のワンピースゴルフボールとソリッドコアとカバーから成るソリッドゴルフボール(ソリッドコアが一体成型の場合は、ツーピースゴルフボール、ソリッドコアが中心コアと、これを被覆する)または2以上のコアとからなるマルチピースソリッドゴルフボール)を含む。これらのソリッドゴルフボールは、ゴム組成物を加硫成型して得られる弾性部分をその一部(ソリッドコア)または全部(ワンピースゴルフボール)に有している。従来、この弾性部分の反応性を改良するため、共架樹脂、加硫温度、連鎖移動剤等の検討がなされてきた。

また、基材ゴムそのものの改良も検討されており、例えば特開昭63-275356号公報、特開昭62-89750号公報において、従来一般に使用してきたポリブタジエンゴムよりムーニー粘度の高い、即ち、高分子量クラクションの多いポリブタジエンゴムを混合してまたは単独で用いることにより、ソリッドゴルフボールの反応性

及び耐久性を改良することが提案されている。しかし、これらのゴルフボールに用いられるポリブタジエンゴムには、混練等の加工性の問題から通常のポリブタジエンゴムとくらべてかけ離れた高分子量のいわゆる超高分子量ポリブタジエンゴムは利用できなかった。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は上記超高分子量ポリブタジエンゴムの加工面の問題を解決し、ソリッドゴルフボールに配合してより性能を高めることを目的とする。

(課題を解決するための手段)

本発明者等は、数平均分子量で表される平均分子量が 40×10^4 以上である超高分子量化したポリブタジエンゴムを、通常のポリブタジエンゴムと溶液状態で混合して得られた固形ポリブタジエンを用いることにより、超高分子量化による加工性の低下、特にロール混練性の低下を最小限に抑えることができ、ソリッドゴルフボールの反撃性、耐久性が著しく向上することを見出した。

即ち、本発明は基材ゴム、共架橋剤および有機

傾向がある。また溶液混合物から得られる固形ゴム中に占める割合は5重量%以下では効果が充分でなく、50重量%を越えるとムーニー粘度が高くなりすぎ、ロール混練、薬品の分散性が悪くなるため性能のバラツキが大きくなり好ましくない。

本発明において、上記超高分子量ブタジエンゴムと溶液混合されるポリブタジエンゴムはシス1,4結合を80%以上有し、かつ数平均分子量 40×10^4 未満、好ましくは $10 \times 10^4 \sim 25 \times 10^4$ (ムーニー粘度(ML 1+4 100°C)は40～70を有するポリブタジエンゴム(以下、通常ポリブタジエンゴムという。)である。この通常ポリブタジエンゴムは從来からゴルフボールに一般に使用されてきたものである。

一方、本発明の溶液混合とは両者のポリブタジエンゴムの溶液混合完了後のセメント状態同志で混合するか、または固形ゴムをトルエン等の溶剤に溶解後、両者を混合し、以下常法通り溶剤分離・クラン化→乾燥して固形ゴムを得る方法である。混合比率は本発明の超高分子量ポリブタジエンゴ

ムを含有するゴム組成物から形成された弾性部分を少なくとも一部に有するソリッドゴルフボールにおいて、該基材ゴムがシス1,4結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量が 40×10^4 を越える超高分子量ポリブタジエンゴムを5～50重量%およびシス1,4結合を少なくとも80%以上有し、数平均分子量 40×10^4 未満のポリブタジエンゴム95～50重量%との溶液混合物から得られた固形ポリブタジエンゴムを含むことを特徴とするソリッドゴルフボールを提供する。

本発明の超高分子量ポリブタジエンゴムはシス1,4結合を少なくとも80%以上、好ましくは95%以上含有し、数平均分子量が 40×10^4 以上、好ましくは $40 \times 10^4 \sim 70 \times 10^4$ の範囲にあることが必要である。超高分子量ポリブタジエンゴムの数平均分子量は 40×10^4 以上でポリブタジエンゴムの性能が最も効果的に発揮され、 40×10^4 未満では効果が弱く、 70×10^4 を越えると配合剤等の混練分散性が悪くなる

ムの割合が5～50重量%である。溶液混合することで超高分子量ポリブタジエンゴムと通常のポリブタジエンゴムとが均一に分子単位に近いオーダーで混ざり、加工時には通常ポリブタジエンゴムの特性が優先し混練性が保持され配合剤の分散が均一におこなわれる一方、架橋形成後の反撃性、耐久性は超高分子量ポリブタジエンゴムの効果により向上する。

基材ゴムには上記特定のポリブタジエンゴム以外に他のジエン系ゴム、例えばその比のポリブタジエン、EPDM、ステレンブタジエンゴム、ポリイソブレンゴム、天然ゴム等を配合することもできるが、これらの量は、基材ゴム中の40重量%以下であることが好ましい。

本発明において、共架橋剤としては不飽和カルボン酸および/またはその金属塩が通常使用される。不飽和カルボン酸およびその金属塩としては、アクリル酸、メタクリル酸、これらの2価金属塩(例えば、亜鉛塩)等が挙げられ、これらの1種または2種以上が用いられる。共架橋剤配合量は基

材ゴム100重量部に対して15~60重量部とすることが好ましい。

有機過酸化物としてはジクミルバーオキサイド、1,1-ビス(1-ブチルバーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(1-ブチルバーオキシ)ヘキサン-3、ジ-1-ブチルバーオキサイドなどが例示されるが、特に好ましいものはジクミルバーオキサイドである。過酸化物の配合量は基材ゴム100重量部に対して通常0.5~3.0重量部、好ましくは1.0~2.5重量部である。

ゴルフボールはJIS S-7005-1955の規格値、即ち、直径42.67mm以上(ラージサイズ)、41.15mm以上(スマールサイズ)で45.9mm以下が定められており、ボールの比重は必然的に定められる。従って、これらの値を満足するために、通常充填剤がゴム組成物中に添加される。充填剤の例としては、硫酸バリウム、酸化亜鉛、炭酸カルシウム、含水硅酸等が例示される。

し、本発明はこれら実施例には限定されない。

実施例1~6および比較例1~3

本実施例および比較例に用いたポリブタジエンゴムの品名、製造メーカーおよび特性を表-1に示す。

表-1

	A	B	C	D
品名	混合成品 (1) ^{†1}	混合成品 (2) ^{†2}	タブー BR-11 BR150L	
製造会社	-	-	宇部興産 (株)	日本合成 ゴム(株)
△-△-粘度 (ML ₁₄₄ , 100°C)	測定不可	測定不可	45	43
数平均分子 量 ^{†4} (M _n)	55×10 ⁴	45×10 ⁴	21×10 ⁴	10×10 ⁴

*1) コバルト系重合触媒を用い次の方法により

ラボ合成して得られた超高分子量ポリブタジエンゴム。

[製法]ガラス製耐圧反応器に650mlの脱水トルエンおよび350mlの1,3-ブタジエンを入れ、水40mlを加えて1時間搅拌混合した。

また、必要に応じ酸化防止剤、連鎖移動剤、安定剤等の添加剤を添加し、ゴルフボールの性能を改善してもよい。

本発明のゴム組成物は上記成分をロール、ニーダー、バンパリーを用いて混練して得られる。混練の時間や温度等は通常用いられている範囲で決定される。

ソリッドゴルフボールは上記ゴム組成物を所定の型内で加硫成型することにより得られたゴム質部分をその一部ないし全部とするものである。必要により架橋されたゴム質部分にアイオノマー樹脂等のカバーを被せてもよい。加硫は通常140~170°Cの温度で20~40分行なわれる。

(発明の効果)

本発明で得られるソリッドゴルフボールは、その弾性部分の基材ゴムとして、超高分子量のポリブタジエンゴムを使用することにより、著しく優れた反応性能および疲労耐久性を示す。

(実施例)

本発明を実施例により更に詳細に説明する。但

この混合液に1,3-ブタジエン2.0mmolを加えた後、ジエチルアルミニウムクロライド2.9mmol、オクテン酸コバルト0.009mmolを加え、40°Cにて1時間重合させた後、メタノール5mlを添加して重合を停止させた。重合反応終了後、老化防止剤2,6-ジ-1-ブチル-4メチルフェノール2%を含有するトルエン23.5mlを添加し、搅拌混合した。その後、未反応の1,3-ブタジエンを追い出し、メタノールを注入し、重合物を凝固させた。この凝固重合物を室温で3日間、真空乾燥して乾燥重合体を得た。得られた重合物の数平均分子量(東ソー製、HLC802型GPCにて測定。標準ポリスチレン換算)は55.2×10⁴であった。

*2) ニッケル系重合触媒を用い、下記によりラボ合成して得られた超高分子量ポリブタジエンゴム。

[製法]ガラス製耐圧反応器に100mlのトルエンに溶解したナフテン酸ニッケル0.1875mg原子ニッケル相当分を入れ、これに100

mlのトルエンに溶解した三フッ化ホウ素エーテート2.55mmolを加え、20°Cで10分間反応させた。次に100mlのトルエンに溶解した1,3-ブタジエン75.0mmolを加え、つづいて100mlのトルエンに溶解したトリエチルアルミニウム2.825mmolを加えた。この4成分の混合溶液を60°Cで15分間攪拌熟成した。これに、更に、トルエン600mlと1,3-ブタジエン100gを加え、40°Cで2時間重合させた後、メタノール5mlを添加して重合を停止させた。重合反応終了後、老化防止剤2,6-ジ-*t*-ブチル-4-メチルフェノール2%を含有するトルエン120mlを添加し、攪拌混合した。その後、未反応の1,3-ブタジエンを追い出し、メタノールを注入し、重合物を凝固させた。この凝固重合物を室温で3日間真空乾燥して乾燥重合体を得た。得られた重合物の数平均分子量は45.3×10⁴であった。(東ソー製HLC802型GPCにて測定、標準ポリスチレン換算)

#3) 測定方法はJIS X 6300に準拠。

#4) G.P.C.(ゲルバーミエーションクロマトグラム)による。THF溶液40°C。分子量はポリスチレン換算。測定機種は東洋ソーダ製HLC-802A。

表-1の各種ポリブタジエンゴム、アクリル酸亜鉛、ジクミルバーオキサイド、及び酸化防止剤からなる組成物を表-2に示す处方によりロールを用いて混練し、145°Cで40分間加圧成型して直径約38.5mmのソリッドコアを得た。なお、2種のゴムをブレンドして用いる場合は、予め表-2の注(2)に示す处方により調整しておく。次に、このソリッドコアにアイオノマー樹脂(ハイミラン1707)100重量部および酸化チタン2重量部の組成のカバーを被覆してラージサイズゴルフボールを得た。これらのゴルフボールについてコンプレッション、反撥係数、疲労耐久性を測定した。結果を表-2に示す。

表-2

ソリッドコア配合	ポリブタジエンゴム	実施例						比較例		
		1	2	3	4	5	6	1	2	3
	A 混合品(1)	15	80	45				30		
	B 混合品(2)				15	30	45			
	C BB150L	85	70	55				70	100	
	D BB-11				85	70	55			100
配合	アクリル酸亜鉛	21	31	31	31	31	31	31	31	31
	酸化亜鉛	22	22	22	22	22	22	22	22	22
	ジクミルバーオキサイド	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	酸化防止剤 ⁽¹⁾	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
(2) ゴムブレンド方法		溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	ドライブレンド	—	—
(3) ロール混練性		良	可	可	良	良	可	不良	良	良
ポリル特性	コンプレッション ⁽⁴⁾	103	103	104	102	102	103	100	103	102
	反撥係数 ⁽⁵⁾	0.795	0.798	0.802	0.792	0.796	0.800	0.790	0.786	0.782
	耐久性(指数) ⁽⁶⁾	120	130	140	115	125	135	110	100	90

(1) 品名: タシノックス425(吉富製薬製)

(2) 溶液ブレンド: 固形ゴムをトルエン等の溶剤で溶解して得られたゴム溶液同志を一定比率で混合した後、メタノールを加えて凝固させ、これを乾燥して仕上げブレンドゴムを得る方法。

ドライブレンド: 固形ゴム同志をロール、ニーダー、パンパリー等の混練機で混合する方法。

(3) ロール混練性: ロール巻付状態、配合剤の分散性、シート生地の表面肌等からを総合的に評価する。

良: 卷付き、分散、シート生地肌がいずれも良好な水準にある。

可: 卷付きがやや悪く、シート生地肌もかなり荒れているが、分散は問題のない水準にある。

不良: ロール巻付き、配合剤の分散も悪く、シート生地肌も荒れている。

(4) コンプレッション: P C A 表示によるコン

プレッション。

(5) 反応係数: ボールに198.4gの金属円筒物を4.5m/sの速度で衝突させたときのボールの速度より算出(測定温度23°C)。

(6) 耐久性指数: ボールを4.5m/sの速度で衝撃板に繰り返し衝突させ、ボールが破壊するまでの衝突回数を、比較例2及び5を100とした指数。

実施例7~12および比較例4~6

表-3に示す処方により、組成物をニーダーおよびロールで混練し、170°C、25分間加圧成型し、一体成型のラージサイズゴルフボールを得た。これらのゴルフボールにつき、表-2のツーピースソリッドゴルフボールの場合と同様の方法で、コンプレッション反応係数、疲労耐久性を測定した。結果を表-3に示す。

表-3

		実施例						比較例		
		7	8	9	10	11	12	4	5	6
シリコーンゴム	ポリブタジエンゴム	A 混合成品(1)	15	20	45				80	
		B 混合成品(2)				15	30	45		
配合		C BR150L	85	70	55				70	100
	D BR-11					85	70	55		100
	メタクリル酸		25	25	25	25	25	25	25	25
	酸化亜鉛		25	25	25	25	25	25	25	25
	ジクミルバーオキサイド		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
ゴムブレンド方法		溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	溶液ブレンド	-	-
ロール混練性		良	可	可	良	良	可	不良	良	良
ボール特性	コンプレッション		92	93	94	80	91	92	88	92
	反応係数		0.715	0.720	0.725	0.715	0.720	0.725	0.710	0.705
	耐久性(指数)		110	120	130	110	120	130	105	100
										98

THIS PAGE BLANK (USPTO)